

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

H01M 8/24, 6/40, 10/04, C25B 9/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/01194

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

9. Januar 1997 (09.01.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/01123

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juni 1996 (21.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 22 506.6

21. Juni 1995 (21.06.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):  
FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG  
DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE];  
Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

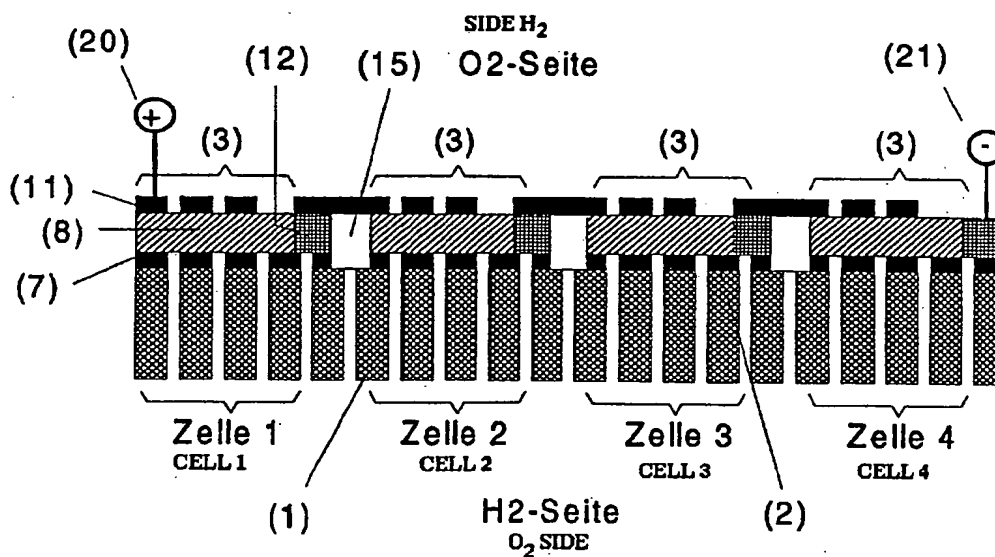
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEDJEFF, Konstantin  
[DE/DE]; Lina-Kromer-Strasse 23, D-79379 Müllheim  
(DE). NOLTE, Roland [DE/DE]; Schwabenstrasse 28,  
D-79100 Denzlingen (DE).(74) Anwalt: BUTENSCHÖN, BERGMANN, NÖTH, REIT-  
ZLE, GRAMBOW, KRAUS; Mozartstrasse 17, D-80336  
München (DE).(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ELECTROCHEMICAL SOLID ELECTROLYTE CELL SYSTEM

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHES FESTELEKTROLYT-ZELLSYSTEM



(57) Abstract

An electrochemical solid electrolyte cell system consists of a flat, gas-permeable, non-conductive substrate (1). The first porous, electroconductive electrode layer (7), the proton-conductive membrane layer (8) and the second porous, electron-conductive electrode layer (11) of at least one cell area (3) are superimposed according to the thin-film technique on one surface (2) of the substrate (1).

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem, bestehend aus einem flächigen gasdurchlässigen nichtleitenden Tragkörper (1), bei dem auf einer Oberfläche (2) mindestens ein Zellbereich (3), bestehend aus einer ersten porösen, elektrisch leitfähigen Elektroden-schicht (7), einer protonenleitenden Membranschicht (8) und einer zweiten porösen, elektronisch leitfähigen Elektroden-schicht (11) übereinander, mittels Schichttechnik, aufgebracht ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

### Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem

5 Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Fest-  
elektrolyt-Zellsystem, bei dem mittels Schichttechnik  
auf einer Oberfläche eines gasdurchlässigen Tragkör-  
pers eine erste poröse elektrisch leitfähige Elektro-  
10 denschicht, eine protonenleitende Membranschicht und  
eine zweite poröse elektronisch leitfähige Elektro-  
denschicht aufgebracht ist.

Elektrochemische Zellen sind beispielsweise in Form  
der Brennstoffzelle oder der Elektrolysezelle be-  
15 kannt. Brennstoffzellen z.B. wandeln chemische Ener-  
gie direkt in elektrische Energie mit hohen Wirkungs-  
graden (50 - 60 %) um. Sie bestehen vereinfacht aus  
zwei Elektroden und einem dazwischenliegenden Elek-  
trolyten. An die Elektroden werden laufend die chemi-  
20 schen Energieträger herangeführt und elektrochemisch  
umgesetzt. Als typisches Beispiel sei die

Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle genannt, wobei die eine Elektrode mit Wasserstoff und die andere Elektrode mit Sauerstoff versorgt wird. An den katalytisch wirksamen Elektroden laufen dann freiwillig die folgenden elektrochemischen Reaktionen ab.

Wasserstoff-Elektrode (Anode):  $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Sauerstoff-Elektrode (Kathode):  $0.5 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Zwischen beiden Elektroden befindet sich dabei ein protonenleitender Elektrolyt, bei dem es sich im Falle einer PEM-Brennstoffzelle (Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle) um eine protonenleitfähige Polymermembran handelt. An den beiden Elektroden kann dann eine Spannung abgegriffen werden, die sich je nach elektrischer Belastung typischerweise im Bereich zwischen 0,5 und 1 V bewegt.

Um für praktische Anwendungen höhere Ausgangsspannung zu realisieren, werden in der sogenannten bipolaren Stapelbauweise eine Vielzahl von Zellen mittels elektronisch leitfähiger bipolarer Platten hintereinander in Reihe verschaltet. Die Zellen besitzen dabei in allen Richtungen makroskopische Ausdehnungen und werden aus einer Vielzahl von Komponenten hergestellt, die im Zellstapel dann mittels Druck zusammengepreßt werden. Ein derartiger Stapel ist z.B. in der Patentschrift US 4.175,165 "Fuel Cell System utilizing ion exchange membranes and bipolar plates", Inventor: Otto S. Adlehart, beschrieben

Herzstück eines solchen Zellstapels sind die Membranen, die typischerweise auf beiden Seiten mit elektrochemisch aktivem Katalysatormaterial beschichtet

sind. Die Membranflächen bewegen sich üblicherweise zwischen 1 und 1500 cm<sup>2</sup>, die Membrandicke zwischen 30 und 200 µm. Auf die beiden katalysatorbeschichteten Flächen der Membran drücken gasdurchlässige und elektronisch leitfähige Stromverteiler, die für eine gute elektronische Querleitfähigkeit und eine homogene Gasversorgung der Membran sorgen. Die Stromverteiler sind separate Strukturen mit einer Dicke von z.B. 200-500 µm. Es schließen sich auf beiden Seiten die elektronisch leitfähigen bipolaren Platten an, an denen die Spannung abgegriffen werden kann und die interne Kanäle für die Gaszufuhr der jeweiligen Elektrode enthalten. Sie haben Dicken im Bereich einiger Millimeter bis Zentimeter. Zur Sicherung der Gasdichtigkeit des Zellstapels ist zwischen Membranseite und bipolarer Platte jeweils eine Dichtung vorgesehen. Diese ganze Anordnung ist beispielsweise mittels Verschraubung zusammenzupressen, um zum einen elektrische Kontaktierung der Membran und zum anderen die Gasdichtigkeit zu erreichen.

Im Zuge eines möglichst geringen Volumens des Zellstapels und möglichst geringer elektrischer Verluste wird versucht, die oben beschriebene Anordnung so klein und dünn wie möglich auszuführen. Prinzipbedingt ist eine solche Miniaturisierung mit einem Konzept nach dem obigen Stand der Technik nur sehr begrenzt möglich: Die gesamte Anordnung muß zusammengepreßt werden, so daß die einzelnen Komponenten (Membran, Platten etc.) starken mechanischen und vor allem nicht homogen wirkenden Beanspruchungen standhalten müssen. Eine drastische Reduzierung der Dicke der beteiligten Komponenten scheidet damit aus, da sehr dünne Komponenten unweigerlich brechen oder

reißen würden. Auch eine Miniaturisierung der Zellfläche in den Quadratmillimeterbereich, um beispielsweise hohe Spannungen bei nur geringen Strömen zu erhalten, stößt bei diesem Konzept an die Grenzen der Machbarkeit. Ein mechanischer Zusammenbau von Hunderten kleinster Einzelteile und deren Verschraubung ist unter praktischen Gesichtspunkten nicht durchführbar.

Außerdem ist eine Brennstoffzellenanordnung in der DE 39 07 485 A1 beschrieben. Dabei handelt es sich um eine sogenannte SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) Anordnung. Dieser Brennstoffzellentyp wird in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 1000 °C betrieben und aus diesem Grunde müssen entsprechend temperaturbeständige anorganische Materialien eingesetzt werden. So sind die Elektrolyten ionenleitende Oxidkeramiken und der Leitmechanismus erfolgt nahezu ausschließlich über Sauerstoffionen. Neben dem Elektrolyten ist das auch nach der DE 39 07 485 verwendete Trägermaterial ein poröser keramischer Werkstoff, wie z.B. Magnesium-Aluminiumspinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) oder Zirkoniumoxid. Weiter ist neben den hohen Anforderungen an die verwendeten Materialien nachteilig, daß die vorbekannte Brennstoffzellenanordnung auch entsprechend große Abmessungen aufweisen muß, so daß der Einsatz nicht in beliebigen Formen und an beliebigen Orten durchgeführt werden kann.

Keramische Materialien sind neben den zweifelsfrei vorhandenen Vorteilen auch mit dem Nachteil, daß sie sehr spröde sind, behaftet. Eine einmal vorgegebene Form kann nicht mehr verändert werden und es sind dadurch nur starre Strukturen einhaltbar. Eine nachträgliche Veränderung der Form oder Geometrie oder

eine Anpassung an verschiedene Einsatzortmodifikationen ist nachträglich nicht mehr gegeben.

5 In der DE 43 29 819 A1 ist weiter eine sogenannte  
Streifenmembran beschrieben, die als elektrochemische  
Zelle mit mindestens einer einen Kernbereich bilden-  
den Streifenmembran, auf der jeweils beidseitig poly-  
mere Festelektrolyten als Elektrodenschicht aufge-  
bracht sind und bei der mehrere Einzelzellen in Reihe  
10 geschaltet sind, ausgebildet ist. Eine solche Strei-  
fenmembran kann dann in Brennstoffzellen verwendet  
werden. Hierbei muß aber die geringe Festigkeit be-  
rücksichtigt werden und eine entsprechende Gehäuse-  
aufnahme durchgeführt werden. Weiter ist es bei die-  
15 ser Lösung nachteilig, daß für die Erzielung hoher  
Spannungen eine entsprechend große Anzahl von Einzel-  
zellen in Reihe geschaltet werden muß, die einen ent-  
sprechend großen flächigen Raumbedarf erfordern. Da-  
durch kann ein Einsatz nicht variabel an die ver-  
20 schiedensten Einsatzorte angepaßt werden.

Aus der DE 40 33 284 A1 ist eine weitere Anordnung  
von Brennstoffzellen auf der Basis eines Hochtempera-  
tur-Feststoffelektrolyten bekannt. Diese gehört eben-  
25 falls zu der bereits erwähnten Gruppe der SOFC-Brenn-  
stoffzellen, mit den bereits bei der Beschreibung der  
Brennstoffzellenanordnung nach DE 39 07 485 genannten  
Nachteilen.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein  
neues elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
vorzuschlagen, mit dem eine Miniaturisierung eines  
Zellstapels in der Fläche und/oder in der Dicke der  
Komponenten möglich sein soll.

Die Aufgabe wird in Bezug auf das Zellsystem durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1, verfahrensgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 21 und verwendungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 24 und 25 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Ausgestaltungen auf.

Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, auf einen flächigen, gasdurchlässigen, nicht leitenden Tragkörper ein Brennstoffzellensystem in Schichttechnik aufzubringen. Dadurch ist die Zelle analog den elektrisch integrierten Schaltungen als Chip herstell- und einsetzbar.

Erfindungswesentlich beim Anmeldungsgegenstand ist, daß ein flächiger, gasdurchlässiger, nicht leitender flexibler Tragkörper eingesetzt wird, auf dessen Oberfläche dann in Schichttechnik die Zelle aufgebracht ist. Die mittels Schichttechnik aufgebrachte Zelle ist dabei nur einseitig, d.h. nur auf einer Oberfläche angeordnet, so daß es dadurch in Verbindung mit dem gasdurchlässigen Tragkörper möglich wird, einen ersten, an der Brennzellenreaktion beteiligten Partner, auf der dem Zellbereich gegenüberliegenden Seite durch den gasdurchlässigen Tragkörper der Zelle zuzuleiten und den zweiten Reaktionspartner direkt auf die Oberfläche der Zelle zu führen.

Besonders hervorzuheben beim erfindungsgemäßen Zellsystem ist, daß es durch diesen Aufbau möglich wird, auf einem Tragkörper mehrere Zellbereiche anzuordnen und elektrisch zu verschalten. Dadurch ist eine Anordnung realisierbar, die der aus dem Stand der



Technik bekannten Stapelbauweise entspricht.

Grundsätzlich lassen sich auf diese Weise analog den integrierten Schaltungen mindestens bis zu 1.000.000 Zellbereiche anordnen.

Erfindungsgemäß wird dabei unter einem Zellbereich ein isolierter Aufbau einer Zelle verstanden, jeweils bestehend aus einer ersten porösen, flexiblen, elektrisch leitfähigen Elektrodenschicht, einer protonenleitenden Membranschicht und einer zweiten porösen, flexiblen, elektronisch leitfähigen Elektrodenschicht. Diese einzelnen Zellbereiche können jeweils durch entsprechende Schichttechnologie (z.B. Maskentechnik) aufgebracht, und mittels geeigneter, elektrischer Kontakte verschaltet werden. Durch die erfindungsgemäß eingesetzte Schichttechnik eröffnen sich somit zahlreiche Möglichkeiten der Hintereinanderschaltung der einzelnen Zellbereiche. So können zum einen mehrere der vorstehend beschriebenen Zellbereiche, bevorzugt 2-10.000, hintereinander in Reihe verschaltet werden, so daß eine eindimensionale Zellanordnung entsteht. Mit dem erfindungsgemäßen Zellsystem ist aber auch jede beliebige Anordnung von hintereinander geschalteten Zellen möglich. Derartige zweidimensionale Anordnungen können so ausgestaltet sein, daß mehrere Zellreihen hintereinander in beliebigen Formen auf dem Tragkörper angeordnet sind, oder auch, daß mehrere einzelne Zellreihen, bevorzugt 2-10.000, gebildet werden, die dann untereinander parallel verschaltet sind (redundante Anordnung).

Grundlage des erfindungsgemäßen Zellsystems ist somit der gasdurchlässige, flächige, nichtleitende,

flexible Tragkörper. Dieser Tragkörper dient als mechanisches Grundgerüst für alle folgenden, aufzubringenden Schichten. Gleichzeitig erfolgt die Brennstoffzufuhr für die eine Elektrode ebenfalls durch diesen Tragkörper. Da erfindungsgemäß auch mehrere Zellen nebeneinander auf dem Tragkörper aufgebracht sein können, muß der Tragkörper nicht leitfähig sein, da sonst die einzelnen Zellen über den Tragkörper kurzgeschlossen würden. Der erfindungsgemäß eingesetzte Tragkörper hat eine Dicke von 10  $\mu\text{m}$  bis 10 mm und eine Fläche von 1  $\text{mm}^2$  bis 1  $\text{m}^2$ . Die Dimensionierung des Tragkörpers richtet sich dabei nach dem Anwendungsfall, d.h. ob eine oder mehrere Zellen auf der Oberfläche aufgebracht sind. Bevorzugterweise ist der Tragkörper eine nicht leitfähige, gasdurchlässige, flächige Membran. Die Materialien für den Tragkörper sind typischerweise polymere Träger aus z.B. Polysulfon. Derartige poröse Membranen können dabei symmetrisch, d.h. gleiche Membranstruktur über den gesamten Membranquerschnitt, oder asymmetrisch, d.h. Änderungen der Membranstruktur über den Membranquerschnitt, aufweisen. Auch Composit-Membranen sind möglich. Ein Überblick über erfindungsgemäß einsetzbare Materialien für den Tragkörper sind z.B. aus "Membranen", Prof. Dr. Eberhard Staude, aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1978, Bd. 16, Seite 515 bis 535, zu entnehmen.

Im Gegensatz zu den SOFC-Brennstoffzellen handelt es sich bei den erfindungsgemäß ausgebildeten um PEMFC-Brennstoffzellen (Polymer electrolyt membran fuel cell), die typischerweise in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 100 °C arbeiten und die Ionenleitung nicht über die Sauerstoffionen, sondern über proto-

nenleitende Membranen, die in der Regel aus protonenleitendem Polymermaterial bestehen, erfolgt. Da das erfindungsgemäß ausgebildete Festelektrolyt-Zellsystem aus Polymermaterialien besteht, sind sie für den Einsatz in PEMFC-Brennstoffzellen geeignet und insbesondere sehr leicht und flexibel ausgebildet, was dadurch entsprechende flexible Strukturen ermöglicht. Mit den Polymermaterialien können günstig poröse, gasdurchlässige Folien hergestellt werden, wobei das in der Membrantechnik bekannte Phaseninversionsverfahren angewendet werden kann. Dabei wird eine Polymerlösung in ein Zellbad getaucht und eine Entmischung der Lösung in eine polymerreiche und in eine polymerarme Phase erfolgt. Nachdem die Membran getrocknet worden ist, kann eine gasdurchlässige, poröse Struktur erhalten werden. Alle anderen Schichten des erfindungsgemäßen Zellsystems (ionenleitende Kunststoffolie oder leitfähige Strukturen), können dann auf den so erhaltenen porösen Polymerträger, der ebenfalls flexibel ist, aufgebracht werden. Dabei wird ein vollständig flexibler Schichtaufbau erreicht. Das so hergestellte Zellsystem hat dann die Form einer flexiblen Folie, die in verschiedenster Form weiter eingesetzt werden kann. So können beispielsweise Wickelmodule hergestellt werden, wobei der vorab beschriebene Folienaufbau des erfindungsgemäßen Zellsystems mit einer zweiten nicht funktionalen, nicht leitenden, dünnen flexiblen Kunststoffolie übereinander gelegt und entsprechend aufgewickelt wird. Dabei sollten zwischen der letztgenannten Kunststoffolie und der "Brennstoffzellenfolie" Gasräume ausgebildet werden, so daß die Brennstoffzellenfolie einseitig mit Wasserstoff und auf der anderen Seite mit

Sauerstoff oder Luft in Kontakt gebracht werden kann, so daß eine funktionsfähige Brennstoffzelle mit durch die Möglichkeit der Reihenschaltung erreichbarer hoher Ausgangsspannung gebildet wird. Wird beispielsweise das Zellsystem als Wickelmodul ausgebildet, so kann durch die Verwendung der Kunststoffausgangsmaterialien die Abdichtung der Ränder an den beiden Stirnflächen des Wickelmoduls durch einfaches Verkleben oder Verschweißen der Kunststoffe mit einem geeigneten Verschuß (Deckel) erreicht werden. Die Verschlüsse sind aus einem stabilen, nicht leitendem gasundurchlässigen Material.

Mit dem erfindungsgemäß ausgebildeten Zellsystem können neben der Verwendung als Wickelmodul die verschiedensten Strukturen und Formen ausgebildet werden, so daß es möglich wird, auf relativ kleinem Raum Brennstoffzellen zur Verfügung zu stellen, die gewünschtermaßen eine hohe Ausgangsspannung liefern können.

Üblicherweise weist die Oberfläche des Tragkörpers eine Fläche von 1 cm<sup>2</sup> bis 1000 cm<sup>2</sup> auf.

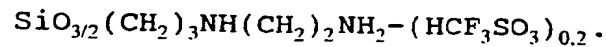
Ein Überblick hierüber ist z.B. aus "Membranen", Prof. Dr. Eberhard Staude, aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1978, Bd. 16, Seite 515 - 535, zu entnehmen.

Die auf dem vorstehend beschriebenen Tragkörper mittels Schichttechnik abgeschiedenen Elektroden-schichten weisen typischerweise eine Dicke 10 nm bis 100 µm auf. Als Materialien hierfür kommen alle, an und für sich bereits aus dem Stand der Technik be-

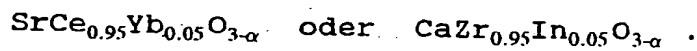
kannten Elektrodenmaterialien in Frage.

5 Voraussetzung für die Elektrodenschichten ist, daß die elektronisch leitfähig und katalytisch aktiv sind. In der Regel sind für den Ablauf der elektrochemischen Teilreaktionen geeignete Katalysatoren notwendig, um hohe Übergangsspannungen zu vermeiden. So wird für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle typischerweise Platin als Elektrodenmaterial-  
10 Katalysator verwendet. Andere Beispiele für Elektrodenmaterialien sind platiniierte Kohlen oder Iridium. Weiterhin können Zusatzstoffe wie z.B. Hydrophobierungsmittel enthalten sein.

15 Bei der ebenfalls mittels Schichttechnik auf der ersten Elektrodenschicht abgeschiedenen Membranschicht ist wichtig, daß diese protonenleitfähig ist, um den ionischen Ladungstransport zwischen den beiden Elektroden zu gewährleisten. Typischerweise besitzen Polymere, welche Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder  
20 Phosphonsäuregruppen enthalten, in Gegenwart von Wasser die Eigenschaft der Protonenleitfähigkeit. Beispiele sind sulfonierte Polysulfone oder sulfonierte Polyethersulfone. Eine andere Möglichkeit ist die  
25 organisch-anorganische Polymerklasse der Ormolyte (ORGanically MODified ceramics elektroLYTES), wie beispielsweise Aminosile, Poly(benzylsulfonsäure)siloxane oder Sulfonamidosile, welche alle über Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden. Aminosile werden aus  
30 einer Lösung von aminiertem Organotrisiloxan, einer Säure HX und Wasser erhalten. Über einen Sol-Gel-Prozeß werden Materialien der allgemeinen Formel  $\text{SiO}_{3/2} \cdot \text{R}-(\text{HX})_x$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$  erhalten. Ein Beispiel für ein Aminosil ist



5 Auch anorganische Verbindungen können Protonen-  
leitfähigkeit aufweisen, insbesondere bei höheren  
Temperaturen, Beispiele sind modifizierte Erdalkali-  
cerate oder -zirkonate wie



10 Erfindungsgemäß wird gemäß einer bevorzugten Ausführ-  
ungsform vorgeschlagen, mehrere der vorstehend be-  
schriebenen Zellbereiche auf dem Tragkörper anzuord-  
nen und elektronisch zu verschalten. Diese Ausführ-  
15 ungsform ist besonders bevorzugt, da sich hier ana-  
log der aus dem Stand der Technik bekannten Stapel-  
bauweise sehr hohe Ausgangsspannungen durch Hinter-  
einanderschaltung der einzelnen Zellen realisieren  
lassen. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht,  
20 daß die elektrische Verschaltung über einen, die pro-  
tonenleitenden Membranschichten von benachbarten  
Zellbereichen trennenden, nicht protonenleitenden,  
elektrischen Kontakt erfolgt. Wichtig ist, daß die  
Protonenleitung zwischen den einzelnen Membranen un-  
25 terbrochen wird. Gleichzeitig muß dabei eine elektro-  
nische Leitfähigkeit von z. B. der Membranunterseite  
des ersten Zellbereiches zur Membranoberseite des  
zweiten Zellbereiches gewährleisten sein. Dies wird  
nun dadurch erreicht, daß ein elektrischer Kontakt  
30 die beiden Membranschichten, die stirnseitig anein-  
andergrenzen, voneinander trennt und dabei jeweils  
mit der unteren Elektrodenschicht und mit der oberen  
Elektrodenschicht des benachbarten Zellbereiches in  
Kontakt steht. Der Kontakt kann dabei so ausgebildet  
sein, daß eine Elektrodenfläche zwischen den beiden

Membranen hindurchgeführt wird und mit der, der ersten Elektrodenfläche gegenüberliegenden Elektrodenfläche, des nächsten Zellbereichs in Kontakt steht. Bevorzugt ist dabei dieser Kontakt so ausgebildet, daß er im Bereich der protonenleitenden Membran nicht porös und nicht katalytisch aktiv ist. Beispiele für solche Materialien sind Titan oder auch leitfähige Polymere. Die Erfindung sieht weiterhin vor, daß zusätzlich zum elektrischen Kontakt noch eine isolierende Schicht, d.h. nicht leitfähige Bereiche, die ebenfalls mittels Schichttechnik aufgebracht sein können, zwischen dem Kontakt und der Membran angeordnet sind. Diese nicht leitfähigen Bereiche, d.h. isolierenden Schichten, dürfen weder ionisch noch elektronisch leitfähig sein. Als Materialien kommen deshalb typischerweise Metalloxide wie Aluminiumoxid oder nicht leitfähige Polymere, wie beispielsweise Polysulfone zum Einsatz.

Zusätzlich zum vorstehend beschriebenen Zellaufbau ist es auch noch möglich, schmale Streifen oder Gitter von elektronisch leitfähigem Material auf die Elektrodenflächen aufzubringen. Dies führt zu einer Verbesserung der Querleitfähigkeit der Elektrodenschichten und zum anderen zu einer Verbesserung der Stabilisierung der mechanischen Eigenschaften. Diese Ausführungsform ist dann vorteilhaft, wenn es zu starken mechanischen Beanspruchungen der Elektrodenfläche kommt, was z.B. dann der Fall ist, wenn mit ionenleitenden Elektrolyten gearbeitet wird, da es hierdurch zu Volumenänderungen im Betrieb durch Wasseraufnahme und -abgabe kommen kann.

Das Aufbringen der Substanzen erfolgt durch typische

Methoden der Schichttechnik, wie Sputtern, CVD-Prozesse, plasmaunterstützte CVD-Prozesse, Plasmapolymersation, Sol-Gel-Technik, galvanisch oder beschichten aus Lösung oder aus Suspensionen mit Pulvern. So lassen sich Metallschichten über Sputter-Prozesse aufbringen, Metalloxide sind ebenfalls über reaktives Sputtern zugänglich. Auch CVD-Prozesse, z.B. die Zersetzung von metallorganischen Ausgangsverbindungen, ermöglichen Metalloxidschichten, wobei sich plasmaunterstützte CVD-Beschichtungen bei temperaturempfindlichen Substraten anbieten. So sind beispielsweise durch die Zersetzung von  $\pi$ Cyclopentadienyltrimethylplatin im Plasma dünne Platinschichten zugänglich. Auch organische Schichten sind beispielsweise durch Plasmapolymersation von Ethylen oder anderen Organika zugänglich. Der Einbau von Carboxylatgruppen bei der Plasmapolymersation ermöglicht die Herstellung von protonenleitenden Plasmopolymeren. Ormolyte als Protonenleiter werden beispielsweise mittels Sol-Gel-Prozeß hergestellt, andere sulfonierte Polymere können als Lösung aufgebracht werden. So lösen sich sulfonierte Polysulfone in der Regel gut in Dimethylsulfoxid und können so in viskoser Form aufgebracht werden.

Geeignete Masken während des Abscheidvorganges oder Abdeckung mit Photolacken ermöglichen die Aufbringung von geometrisch definierten Bereichen, wie sie für das integrierte Brennstoffzellensystem notwendig sind.

Da die integrierte Brennstoffzelle freitragend aufgebaut ist, ist eine einfache Kapselung in Kunststoffgehäusen möglich. Nach dem Aufbringen aller Schichten



auf den Tragkörper wird das Schicht-Brennstoffzellen-system in entsprechende Kunststoffgehäuse eingeschweißt oder eingegossen.

5 Wie vorstehend beschrieben, ist es somit möglich, die Brennstoffzellen in ein entsprechendes Kunststoffge-  
häuse einzuschweißen oder einzugießen. Diese Einbau-  
weise erlaubt es auch, wenn eine Kühlung der Zelle  
10 notwendig ist, dies durch Aufbringen von Kühlrippen  
zu ermöglichen.

Das vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Konzept  
für elektrochemische Festelektrolyt-Zellsysteme ist  
einerseits dafür geeignet, z.B. Wasserstoff oder Me-  
15 thanol zu verstromen, ebenso für Wasserelektrolyse-  
zellen.

Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorzüge der Erfin-  
dung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung  
20 dreier Ausführungsformen, sowie anhand der Zeichnun-  
gen. Hierbei zeigen:

Fig. 1 den Querschnitt durch den schematischen  
Aufbau eines erfindungsgemäßen Zellsystems  
25 mit einer zusätzlichen isolierenden  
Schicht;

Fig. 2 den Aufbau analog Fig. 1, jedoch mit einer  
isolierenden Schicht, die nur teilweise in  
30 die Membran hineinragt im Querschnitt;

Fig. 3 einen erfindungsgemäßen Aufbau analog  
Fig. 1, jedoch hier ausschließlich mit ei-  
nem elektrischen Kontakt;

Fig. 4 die eindimensionale Anordnung von vier Einzelzellen hintereinander in der Draufsicht;

5 Fig. 5 die zweidimensionale Anordnung von mehreren Zellreihen hintereinander in der Draufsicht;

10 Fig. 6 a in Seitenansicht und Querschnitt den Einbau eines erfindungsgemäßen Zellsystems in ein Gehäuse, und

Fig. 6 b in der Frontansicht;

15 Fig. 7 a eine weitere Ausführungsform betreffend den Einbau des Zellsystems in ein Gehäuse, jedoch hier mit einer integrierten Gasversorgung;

Fig. 7 b diese Anordnung in der Frontansicht.

20 Fig. 8 a den Einbau mehrerer Zellsysteme in ein Gehäuse, wiederum im Querschnitt,

25 Fig. 9 die Integration einer Wasserkühlung in ein Gehäuse

Fig. 10 einen erfindungsgemäßen Aufbau in Form eines Wickelmoduls im Querschnitt,

30 Fig. 11 ein weiteres Ausführungsbeispiel unter zusätzlicher Verwendung von gasundurchlässigen, nicht leitenden Folien und

Fig. 12 eine Anordnung, bei der das in Figur 11

gezeigte Ausführungsbeispiel auf einen Körper gewickelt ist.

5 Fig. 1 zeigt im Querschnitt schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäßen Zellsystems am Beispiel einer Brennstoffzelle.

10 In der Ausführungsform nach Fig. 1 sind vier Einzelzellen (Zelle 1 - 4) hintereinander in Reihe verschaltet. Die Zelle 1 wird dabei durch den Zellbereich 3 und einem diesem Bereich 3 zugerechneten Teil des Tragkörpers gebildet. Grundlage des erfindungsgemäßen Zellsystems ist der gasdurchlässige, flexible Tragkörper 1. Der gasdurchlässige Tragkörper 1 ist in  
15 Fig. 1 wie in den folgenden Figuren nur der besseren Übersichtlichkeit wegen in Form eines gelochten Tragkörpers dargestellt. Die Erfindung schließt jedoch alle Varianten eines Tragkörpers mit ein, sofern diese gasdurchlässig sind. Der Tragkörper kann demnach  
20 selbst aus porösem Material sein, oder aus nichtporösem Material sein und entsprechende Durchbrechungen für den Gaszufluß aufweisen. Auch ist ein Tragkörper der ansonsten aus einem geschlossenen Material gefertigt ist, jedoch entsprechende Durchbrechungen für  
25 den Gasfluß aufweist, einsetzbar. Die Dimensionierung des Tragkörpers, d.h. die Dicke und die Oberfläche, wird je nach Einsatzbedingungen und angestrebten Ausgangsspannungen ausgewählt. Die Dicke liegt im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 10 mm, die Oberfläche im Bereich  
30 von 1  $\text{mm}^2$  bis 1  $\text{m}^2$ . Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Zellsystems wird nun auf den gasdurchlässigen, flexiblen Tragkörper 1 in einem ersten Schritt auf dessen Oberfläche 2 in bestimmten Abständen mittels Schichttechnik eine ebenfalls flexible isolie-

rende Schicht 15 aus nicht leitfähigem Material aufgebracht. Dieses nicht leitfähige Material dient zur Isolierung der dann entstehenden Zellbereiche 3. Die Dicke der Isolierung 15 liegt dabei im Bereich von 10 nm bis 1 mm. In der Ausführungsform nach Fig. 1 existieren somit drei auf dem Tragkörper 1 aufgebrachte, isolierende Schichten 15. Die Höhe der Schicht wird dabei so gewählt, daß die Oberkante mit der dann herzustellenden Membranschicht 8 nahezu bündig verläuft. Im nun folgenden Schritt erfolgt die Beschichtung des gasdurchlässigen Tragkörpers 1 mit elektronisch leitfähigem, flexiblen Material zur Herstellung der ersten Elektrodenschicht 7. An dieser Elektrodenschicht 7 laufen dann die elektronischen Teilreaktionen z.B. Wasserstoffoxidation ab. Diese Schicht (erste Elektrode) darf nicht dicht sein, sondern muß ebenso wie der Tragkörper 1 eine gewisse Porosität aufweisen. Im folgenden Schritt werden dann direkt neben der isolierenden Schicht 15 und auf die erste Elektrodenschicht 7 zusätzlich kleine, elektronisch leitfähige Bezirke aufgebracht, die den elektrischen Kontakt 12 darstellen. In den nun entstandenen Vertiefungen zwischen der isolierenden Schicht 15 und dem leitfähigen Kontakt 12 wird eine flexible protonenleitende Schicht aufgebracht. Diese protonenleitende Schicht bildet dann die Membranschicht 8. Die Membranschicht 8 steht auf der Unterseite in Kontakt mit dem leitfähigen Material der Elektrodenschicht 7. Anschließend erfolgt dann eine Beschichtung wiederum mit einem elektronisch leitfähigen flexiblen Material zur Herstellung der zweiten Elektrodenschicht 11, an der dann die andere elektrochemische Teilreaktion abläuft (zweite Elektrode).

Im Falle des vorstehend beschriebenen Beispiels einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle findet hier dann die Sauerstoffreduktion statt. Diese Schicht muß so beschaffen sein, daß ein Dreiphasenkontakt zwischen dem zugeführten Gas, zweiter Elektrode 11 und Membranschicht 8 möglich ist, d.h. es darf sich nicht um eine dichte Schicht handeln. Desweiteren muß die Schicht 11 so aufgebracht werden, daß eine elektrophysikalisch leitfähige Verbindung zwischen der unteren Elektrode 7 einer Zelle und der oberen Elektrode 11 der folgenden Zelle mit Hilfe des elektrischen Kontaktes 12 zustande kommt. Damit wird eine interne elektrische Reihenverschaltung der einzelnen Zellen 1 bis 4 realisiert und an der ersten oberen Elektrode mit dem Anschluß 20 und der letzten unteren Elektrode mit dem Anschluß 21 kann die Summe aller Zellenspannungen abgegriffen werden.

Fig. 2 zeigt nun eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Zellsystems. Der Aufbau entspricht im wesentlichen dem Aufbau nach Fig. 1, jedoch ist nach Fig. 2 die Verschaltung mittels des elektrischen Kontaktes anders realisiert. Die Verschaltung nach Fig. 2 erfolgt hier durch einen elektrischen Kontakt 13, der hierbei so ausgebildet ist, daß er direkt die obere Elektrodenschicht 7 mit der unteren Elektrodenschicht 7 verbindet. Der elektrische Kontakt 13 ist hierbei durchgängig aus einem dichten Material gebildet. In der Ausführungsform nach Fig. 1 war das dichte Material lediglich im Bereich der protonenleitenden Membranschicht angeordnet. Eine solche Anordnung kommt z.B. dann zum Tragen, wenn die elektrischen Kontakte (13) erst im letzten Herstellungsschritt eingefügt werden, indem z.B. entsprechende leitfähige

Strukturen von oben mit Druck in das Zellsystem eingefügt werden. In Abwandlung vom Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 ist hier die isolierende Schicht 16 nicht so ausgebildet, daß sie über die gesamte Dicke der Membranschicht 9 führt, sondern nur teilweise. Auch mit dieser Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Reihenschaltung des Zellbereichs 4 realisierbar. Fig. 3 zeigt nun eine Ausführungsform bei der gänzlich auf die isolierenden Schichten verzichtet wird. Bei dieser Ausführungsform wird die Membranschicht 10 so ausgebildet, daß sie bis auf den Trägerkörper 1 im Bereich des elektrischen Kontaktes 14 geführt ist. Dadurch läßt sich ebenfalls eine Reihenschaltung des Zellbereichs 5 realisieren.

Wesentlich bei allen Ausführungsformen nach Fig. 1 bis 3 ist jeweils, daß die einzelnen Zellen 3,4,5 hintereinander in Reihe verschaltet sind, wobei der elektrische Kontakt 12,13,14 die beiden benachbarten Membranschichten trennen muß.

Fig. 4 zeigt nun den erfindungsgemäßen Zellaufbau nach Fig. 1 in der Draufsicht. Zu erkennen sind die hintereinander angeordneten Zellen 1 bis 4, deren Einzelspannungen sich gemäß der Serienschaltung nach Fig. 4 zu einer Gesamtspannung addieren, die an den Anschlüssen 20 und 21 abgreifbar sind. Diese Anordnung der Einzelzellen ist eine Anordnung in einer Richtung.

Fig. 5 zeigt nun eine Ausführungsform bei der Einzelzellen so angeordnet sind, daß sie sich in zwei Richtungen ausdehnen, was mit Hilfe der Schichttechnik problemlos möglich ist. Fig. 5 zeigt dies am Beispiel

von 16 einzelnen Zellen, wobei in jeder Achsenrichtung jeweils 4 Zellen (Zellbereich 1-4) angeordnet sind. Alle Zellen sind auf dem Tragkörper 1 aufgebracht und gemäß dem in Fig. 1 beschriebenen Prinzip in Reihe verschaltet, so daß die 16-fache Ausgangsspannung gegenüber einer Einzelzelle zur Verfügung steht. Die Spannung kann dann an den Anschlüssen 20 und 21 abgegriffen werden. Bei der Ausführungsform nach Fig. 5 sind die Tragkörperbereiche, die nicht von der Zellenanordnung bedeckt werden, mit einer nicht leitfähigen Substanz 40 so beschichtet, daß kein Gasdurchtritt von der Unter- zur Oberseite stattfindet. Die Reihenfolge und Art der elektrischen Verschaltung bei einer Zellenanordnung in zwei Richtungen ist in Fig. 5 beispielhaft dargestellt. Andere Anordnungen und Verschaltungen sind ebenfalls möglich. So können gemischte Serien-/Parallelschaltungen verwendet werden. Beispielsweise sind dann jeweils 4 Zellen in Reihe verschaltet und diese Anordnungen werden dann durch Aufbringen leitfähiger Schichten parallel verschaltet, so daß redundant arbeitende Stromversorgungen zur Verfügung stehen, die auch nach Ausfall einer Einzelzelle weiterhin bei voller Spannung arbeitsfähig bleiben.

Die Figuren 6 bis 9 zeigen nun beispielhaft, wie die erfindungsgemäße Brennstoffzelle einfach durch Verkapselung in ein Kunststoffgehäuse 17,18,19 einbringbar ist. Fig. 6 a zeigt hier ein Beispiel in der Seitenansicht, Fig. 6 b in der Frontansicht. Die integrierte Brennstoffzelle 22 wird dabei in ein nicht leitendes Kunststoffgehäuse 17 gasdicht eingeschweißt oder eingegossen, wobei auf beiden Seiten der Zelle Öffnungen 23,24 für die Brennstoffversorgung vorgese-

hen sind. Die elektrischen Anschlüsse 25,26 der Zelle sind ebenfalls umgossen und werden als Metallkontakt nach außen geführt.

5 Figuren 7a und 7b zeigen eine weitere Variante, für eine vorteilhafte Gasversorgung mehrerer integrierter Brennstoffzellensysteme. Auch hier wird die integrierte Brennstoffzelle 22 gasdicht in ein nicht-  
10 leitendes Kunststoffgehäuse 18 einschweißt/eingegossen, wobei aber durch die gesamte Zelle laufende Kanäle 27-30 zur Brennstoffzufuhr und -abfuhr vorhanden sind. Am Beispiel einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle  
15 wäre also ein Wasserstoffzufuhrkanal 27 vorhanden, der mit der einen Seite der integrierten Brennstoffzelle 22 verbunden ist, sowie ein Sauerstoffzufuhrkanal 30, der mit der anderen Seite der integrierten Brennstoffzelle verbunden ist. Eventuelle Inertgase können  
20 durch die Abfuhrkanäle 28 bzw. 29 für jede Seite der integrierten Brennstoffzelle abgeführt werden. Die elektrischen Anschlüsse der Zelle 25,26 sind ebenfalls umgossen und werden als Metallkontakte nach  
25 außen geführt. In dieser Anordnung können eine Vielzahl dieser gekapselten Zellen über Dichtungen hintereinander angeordnet werden, wobei die Kanäle eine zentrale Brennstoffversorgung für alle Zellen bedeuten.

Die Kapselungstechnik ermöglicht aber ebenfalls den Einbau mehrerer integrierter Brennstoffzellensysteme  
30 in ein Kunststoffgehäuse 19 wie in Fig. 8 dargestellt.

Sollte eine Kühlung der Zellen notwendig werden, ist dies z.B. durch Aufbringen von Kühlkörpern möglich.



So können metallische Kühlkörper, beispielsweise aus Aluminium, auf die Zelle aufgeklebt werden. Auch eine Wasserkühlung ist möglich (Fig. 9), wobei dann zusätzlich zu den Brennstoffversorgungskanälen 27-30 ein Kanal für die Wasserzufuhr 31 und ein Kanal für die Wasserabfuhr 32 in das Gehäuse 33 integriert werden. Vorder- und Rückseite des Gehäuses enthalten entsprechende großflächige Vertiefungen 34, wobei dann beim Zusammenbau mehrerer Module z.B. durch Verkleben, Verschweißen oder über Dichtungen und Druck die eigentlichen Kühlstrukturen entstehen.

Soll nur ein einziges Modul gekühlt werden, sind die oben beschriebenen Vertiefungen 34 als Hohlräume in das Gehäuse zu integrieren.

Es ist in einer weiteren Variante möglich, wobei der gasdurchlässige Tragkörper, durch den das Brenngas anströmt, als Wärmetauscher dient, was bedeutet, daß die Kühlmittelkanäle durch diesen Tragkörper verlaufen.

Die Kunststoffgehäuse 17, 18, 19 und 33 sind bevorzugt aus einem flexiblen Material gebildet. Dabei werden die Gehäusewände und die Brennstoffzellen 22 in einem Abstand gehalten, so daß die Gaszufuhr zur Brennstoffzelle 22 ohne Störungen erfolgen kann. Dabei können bei den Beispielen nach den Figuren 6a, 7a, 7b, 8 und 9 dort nicht dargestellte Abstandshalter aus nicht leitendem Material eingesetzt werden.

Figur 10 zeigt das Aufbauschema eines Brennstoffzellen-Wickelmoduls, das auf der beschriebenen, flexiblen Brennstoffzellenfolie basiert, im Querschnitt,

der besonders vorteilhaft ausgebildet und auf kleinem Raum einsetzbar ist.

5 Der Aufbau besteht zunächst aus der Brennstoffzellen-  
folie, die wiederum in der hier gezeichneten Variante  
aus dem porösen Tragkörper 40, den beidseitigen  
Elektroden 41, dem polymeren Festelektrolyten 42, den  
elektronisch leitfähigen Bezirken 43 sowie den Isola-  
10 tionsbezirken 44 besteht. Diese Brennstoffzellenfolie  
ist zusammen mit einer nicht leitfähigen und gasun-  
durchlässigen Folie 45 aufgewickelt, so daß zwei von-  
einander getrennte Gasräume - 46 und 47 - entstehen.  
In diesen Gasräumen werden die chemischen Energieträ-  
15 ger für die Brennstoffzellenfolie zugeführt, im Falle  
der  $H_2/O_2$  bzw.  $H_2$ /Luft-Brennstoffzelle sind dies bei-  
spielsweise im Gasraum 46 Wasserstoff und im Gasraum  
47 Luft.

20 Damit erhalten die beidseitig auf den Polymerelektro-  
lytbereichen aufgebrachten Elektroden 41 die für die  
Oxidations- und Reduktionsvorgänge der Brennstoffzel-  
le benötigten Energieträger zugeführt. Damit diese  
Brennstoffzufuhr möglich ist, müssen sich zwischen  
25 der Brennstoffzellenfolie und der nicht leitenden  
Trennfolie 45 Zwischenräume befinden, die beispiels-  
weise durch Abstandshalter 48 erzeugt werden. Solche  
Abstandshalter können praktisch durch Polymernetze  
erzeugt werden, die in dem Modul mit aufgewickelt  
30 werden und freies Volumen für einen Gasfluß erzeu-  
gen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß keine  
Abstandshalter verwendet werden, sondern daß sich in  
der Trennfolie 45 auf beiden Seiten kleine Kanäle  
befinden, durch die das Gas an die Elektroden strömen  
kann.

Die Abstandshalter 48 können aber auch für die Kühlung eingesetzt werden und durch eine rohrförmige bzw. schlauchförmige Ausbildung kann Kühlmittel geleitet werden. Die in der Darstellung nicht erkennbaren Stirnflächen, des besonderes vorteilhaften Wickelmoduls, werden gasdicht mit deckelförmigen Verschlüssen abgeschlossen, die aus einem nicht leitenden Material bestehen.

Figur 11 zeigt eine weitere, universelle und günstige Möglichkeit zur Ausgestaltung der Erfindung. Hierbei werden zunächst 3 Folien benötigt und übereinandergelagt. Eine gasundurchlässige, nicht leitende Folie 50, eine erfindungsgemäße Brennstoffzellenfolie sowie eine weitere gasundurchlässige, nicht leitende Folie 52. Eine derartige Kombination besitzt sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite eine gasundurchlässige Folie und ist deshalb auf beiden Seiten gasdicht. Sie muß also nicht wie in Figur 10 vollständig in sich aufgewickelt sein, sondern kann auf beliebige Rundungen oder Körper aufgewickelt werden.

Die zwei benötigten Gasräume befinden sich zwischen Folie 50 und 51 und zwischen Folie 51 und 52 und können wie bereits beschrieben, durch Einfügen von porösen Folien oder Netzen zwischen Folie 50 und 51 einerseits sowie Folie 51 und 52 andererseits erzeugt werden.

Die in Figur 11 gezeigte Anordnung wird dann aufgewickelt, beispielsweise auf einen Körper 53, wie in Figur 12 gezeigt. Die Gaszufuhr kann auf unterschiedliche Art erfolgen:

Zum einen können die Seiten A und D (Figur 11) jeweils zwischen den Folien 50, 51 und 52 gasdicht abgedichtet werden durch Verkleben, Verschweißen oder durch Einfügen von Dichtungsmaterialstreifen zwischen die Folienenden. Zusätzlich wird auf der Seite B der Zwischenraum zwischen Folie 50 und 51 abgedichtet und auf der Seite C der Zwischenraum zwischen der Folie 51 und 52. Nach dem Aufwickeln erfolgt die Gaszufuhr jeweils an den Seiten der Rolle, wobei beispielsweise Wasserstoff auf der einen (aufgewickelte Seite B), und Sauerstoff auf der anderen Seite der Rolle (aufgewickelte Seite C) zugeführt wird.

Zum anderen können die Seiten B, C und D (Figur 11) jeweils zwischen den Folien 50, 51 und 52 gasdicht abgedichtet werden durch Verkleben, Verschweißen oder durch Einfügen von Dichtungsmaterialstreifen. Die Gaszu- und abfuhr erfolgt dann beispielsweise für Wasserstoff auf der Seite A zwischen den Folien 50 und 51 und für Sauerstoff zwischen den Folien 51 und 52.

In beiden Fällen können Gasleitstrukturen für eine optimale Zufuhr der Gase an die Elektroden sorgen. Die Gasleitstrukturen können beispielsweise Kanäle sein, die in die undurchlässigen Folien 50 und 52 integriert sind.

Als Materialien für die Folien kommen bevorzugt Materialien in Betracht, die als flexible Folie herstellbar sind und den Bedingungen in der Brennstoffzelle standhalten können, d.h. sauerstoffresistent, wasserstoffresistent und hydrolysestabil sind. Beispielsweise sind Folien aus Polysulfonen oder perfluorier-

ten Materialien einsetzbar.

...

...

...

**Patentansprüche**

5

10

15

20

25

30

1. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem,  
bestehend aus einem flächigen gasdurchlässigen  
nichtleitenden Tragkörper (1), bei dem auf einer  
Oberfläche (2) mindestens ein Zellbereich  
(3,4,5), bestehend aus einer ersten porösen,  
elektrisch leitfähigen Elektrodenschicht (7),  
einer protonenleitenden Membranschicht (8,9,10)  
und einer zweiten porösen, elektronisch leitfähigen  
Elektrodenschicht (11) übereinander, mittels  
Schichttechnik, aufgebracht ist.
2. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß 2 - 1.000.000 Zell-  
bereiche (3,4,5) auf dem Tragkörper angeordnet  
und elektrisch verschaltet sind.
3. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß 2 - 10.000 Zellbe-  
reiche (3,4,5) hintereinander in Reihe verschal-  
tet sind.
4. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß 2 - 10.000 Reihen  
parallel verschaltet sind.

5. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Ver-  
schaltung über einen, die protonenleitenden Mem-  
branschichten (8,9,10) von benachbarten Zellbe-  
reichen (3,4,5) trennenden, nicht protonenlei-  
tenden, elektrischen Kontakt (12,13,14) erfolgt,  
wobei dieser eine Elektrodenfläche (7) eines  
ersten Zellbereichs (3,4,5) mit der gegenüber-  
liegenden Elektrodenfläche (11) des nächsten  
Zellbereichs verbindet.
6. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß der elektrische Kon-  
takt (12,13,14) im Bereich der protonenleitenden  
Membranschichten nicht porös und nicht kataly-  
tisch aktiv ist.
7. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach Anspruch 5 oder 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem elek-  
trischen Kontakt (12,13,14) und der benachbar-  
ten, protonenleitenden Membranschicht (8,9,10)  
zusätzlich eine, mittels Schichttechnik aufge-  
brachte, isolierende Schicht (15,16) angeordnet  
ist.
8. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß auf der elektrisch  
leitfähigen Elektrodenschicht (7,11) elektro-  
nisch leitfähiges Material, z. B. in Form von  
Streifen oder Gittern, aufgebracht ist.

9. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Tragkörper (1)  
eine nicht leitfähige, gasdurchlässige,  
flächige Membran ist, die symmetrisch, asymmetrisch oder als Composite-Membran aufgebaut sein kann.
10. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Material des  
Tragkörpers (1) aus anorganisch-oxidischen Materialien wie Aluminiumoxid, oder aus polymeren Materialien wie Polysulfone, oder aus derartigen trägergestützten Materialien besteht.
11. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Material für die  
Elektroden-schichten (7,11) ausgewählt ist aus  
Elementen der VIII. Nebengruppe, sowie deren  
Legierungen, Oxide, Mischoxide, oder Mischungen  
davon oder aus Mischungen oder Verbünden der genannten Materialien mit Kohlenstoff.
12. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Material für die  
protonenleitende Membranschicht (8,9,10) ausgewählt ist aus polymeren Ionenleitern, organisch-anorganischen Ionenleitern, oder anorganischen Ionenleitern wie Erdalkalizirkonaten.



- 5 13. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Material für den  
elektrischen Kontakt zur Verschaltung der Zell-  
bereiche im Bereich der Membranschicht, Metalle  
wie Titan oder leitfähiger Kohlenstoff oder  
elektronisch leitfähige Polymere sind.
- 10 14. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet, daß die isolierende  
Schicht (15,16) ein organisch nicht leitfähiges  
Polymer wie Polysulfone, plasmapolymersierte  
15 Polymerschichten oder anorganische Materialien  
wie Aluminiumoxid ist.
- 20 15. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, daß 1 - 10.000.000 Zell-  
systeme in ein nicht leitendes Kunststoffgehäuse  
(17,18,19) eingegossen oder eingeschweißt sind,  
wobei die Anschlüsse der Zelle mitumgossen und  
als Kontakt nach außen geführt sind.
- 25 16. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem  
nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet, daß 1 - 2000 verkapselte  
Zellsysteme mittels Dichtungen hintereinander  
angeordnet und zentrale Stoffzufuhr- bzw. -ab-  
30 fuhrkanäle besitzen.
17. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem nach  
mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet, daß eine aus Tragkörper

(40), den Elektroden (41), Festelektrolyt (42) bestehende flexible Folie gemeinsam mit einer nicht leitenden, gasundurchlässigen flexiblen Folie (45), in einem Abstand einen Gasraum (46) ausbildend, angeordnet und gewickelt sind, so daß ein zweiter Gasraum (47) ausgebildet ist und die Stirnflächen des wickelmodulförmigen Systems verschlossen sind.

18. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß in den beiden Gasräumen (46) und (47) Abstandshalter (48) angeordnet sind.

19. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Zellsystem als flexible Folie (51) ausgebildet, die beidseitig von nichtleitenden Trennfolien (50) und (52) umgeben ist und die Seiten (A), (B), (C) und (D) so miteinander verbunden sind, daß zwei Gasräume beidseitig der flexiblen Folie (51) mit getrennter Gaszufuhr ausgebildet sind.

20. Elektrochemisches Festelektrolyt-Zellsystem nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien (50, 51, 52) um einen Körper (53) gewickelt sind.

21. Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Festelektrolyt-Zellsystems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Tragkörper

nacheinander eine erste elektrisch leitfähige Elektrodenschicht, eine protonenleitende Membranschicht und eine zweite, poröse, elektronisch leitfähige Membranschicht, mittels an und für sich bekannten Verfahren der Filmtechnik abgeschieden werden.

5

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten mittels PVD, CVD, thermisch- oder plasmaunterstützter Zersetzung metallorganischer Verbindung, galvanischer Methoden oder Pressverfahren hergestellt werden.

10

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung definierter geometrischer Strukturen der aufzubringenden Schichten mittels Masken, die auf das Substrat aufgelegt werden, oder mittels geeigneter Photolacke erfolgt.

15

20

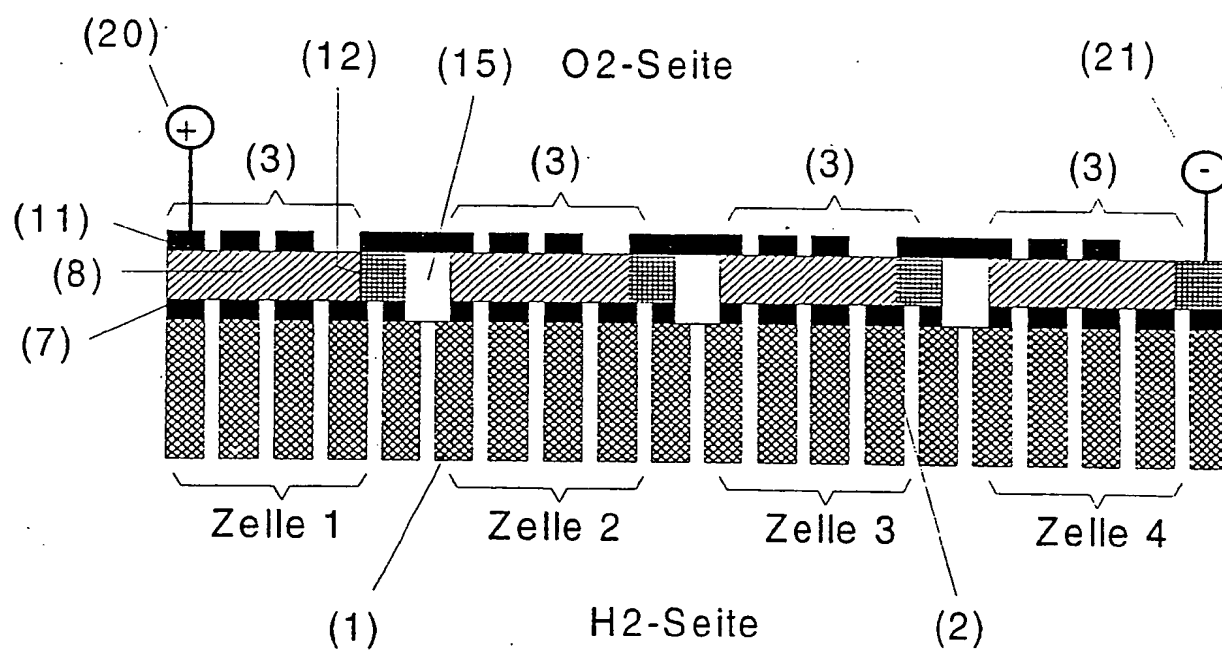
24. Verwendung des elektrochemischen Festelektrolyt-Zellsystems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, als Elektrolysesystem, welches Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff spaltet.

25

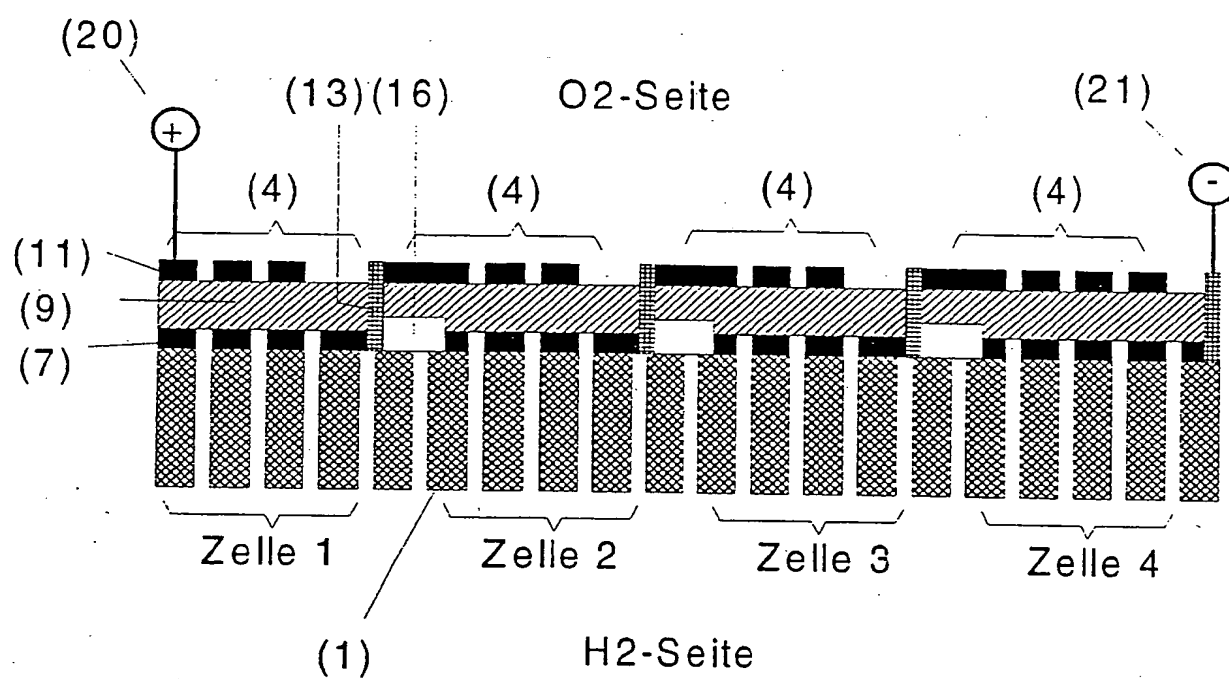
25. Verwendung des elektrochemischen Festelektrolyt-Zellsystems nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, als Brennstoffzelle, welche Wasserstoff oder Methanol verstromt.

30

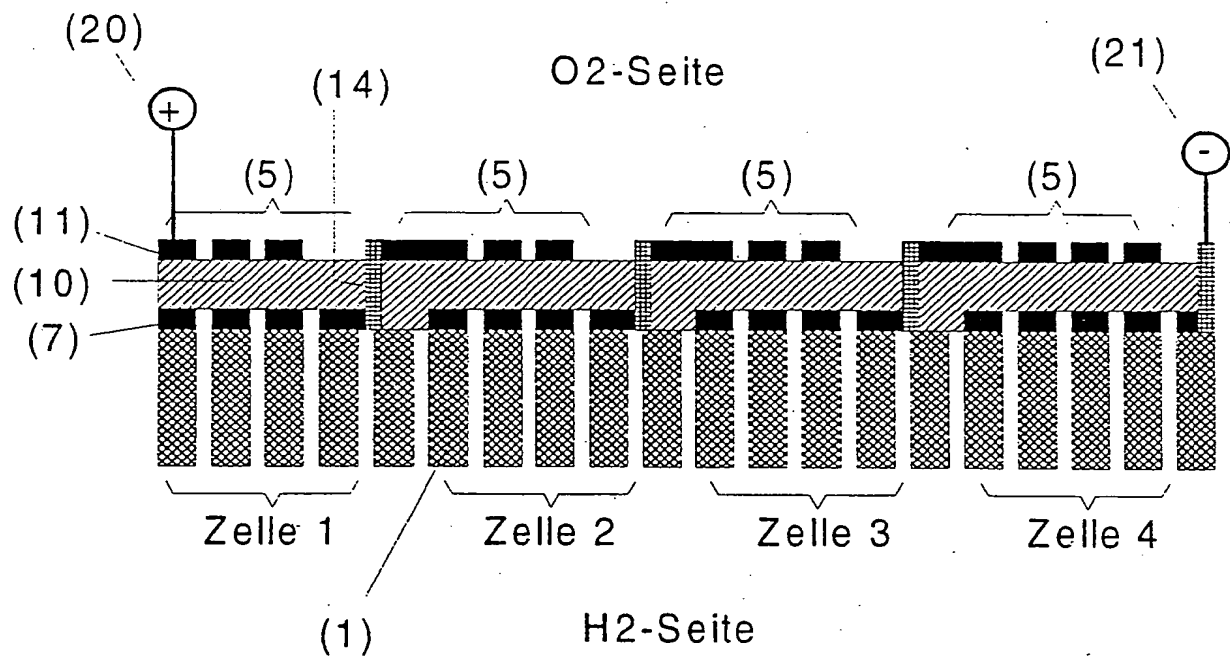
Figur 1



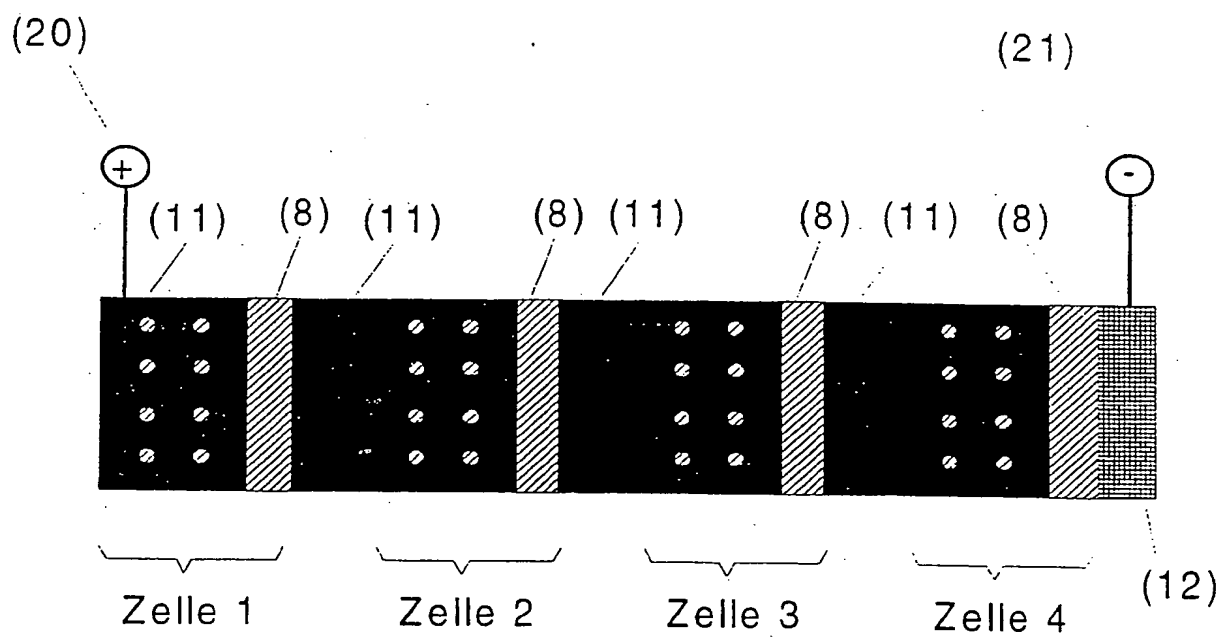
Figur 2



Figur 3



Figur 4

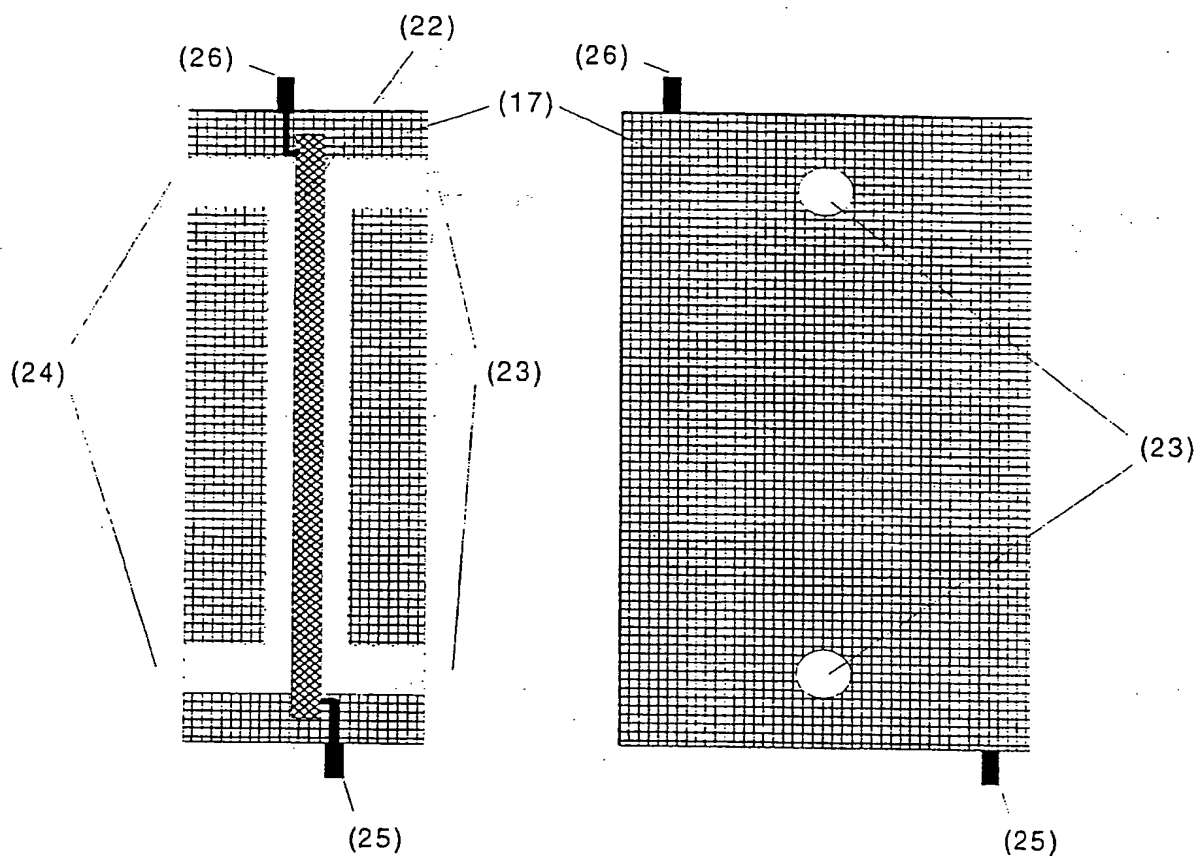






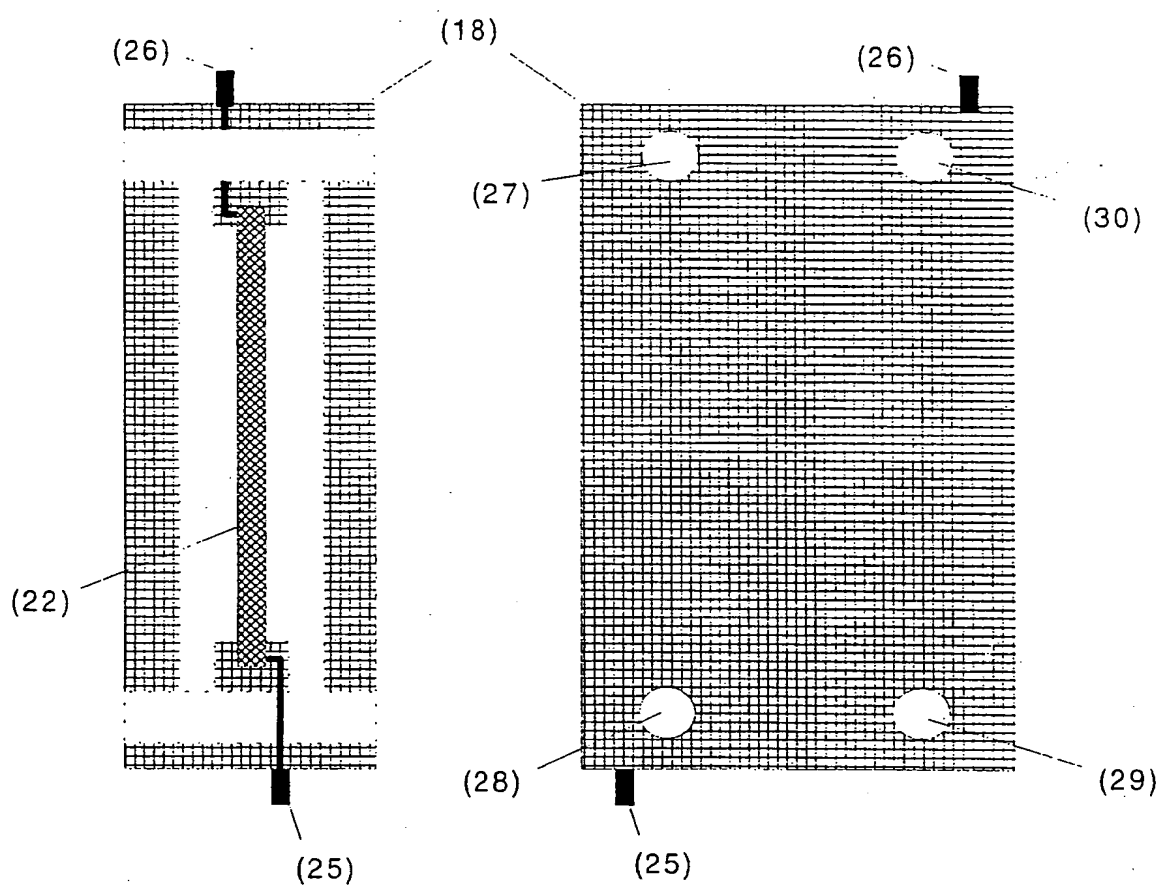
Figur 6a

Figur 6b

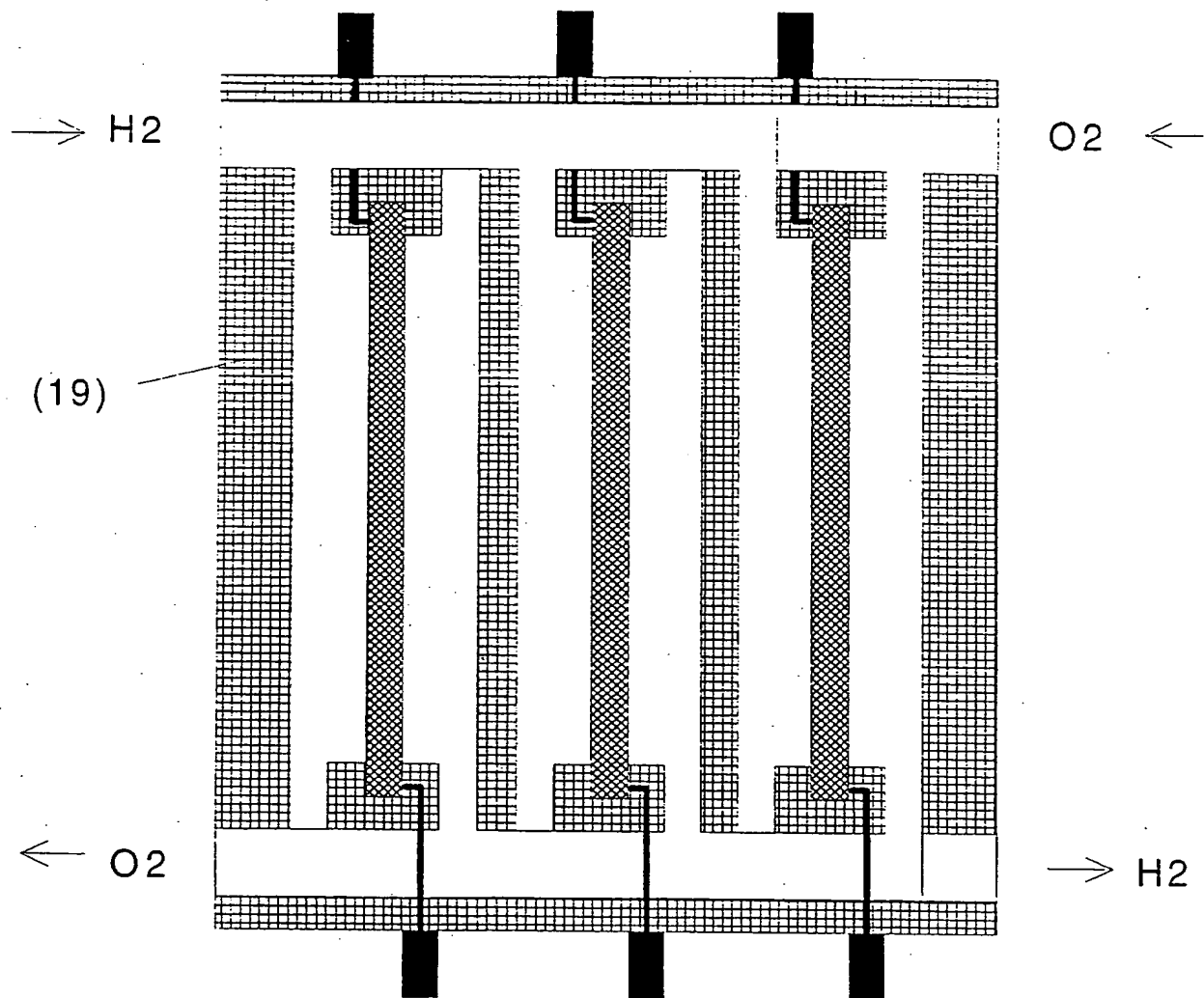


Figur 7a

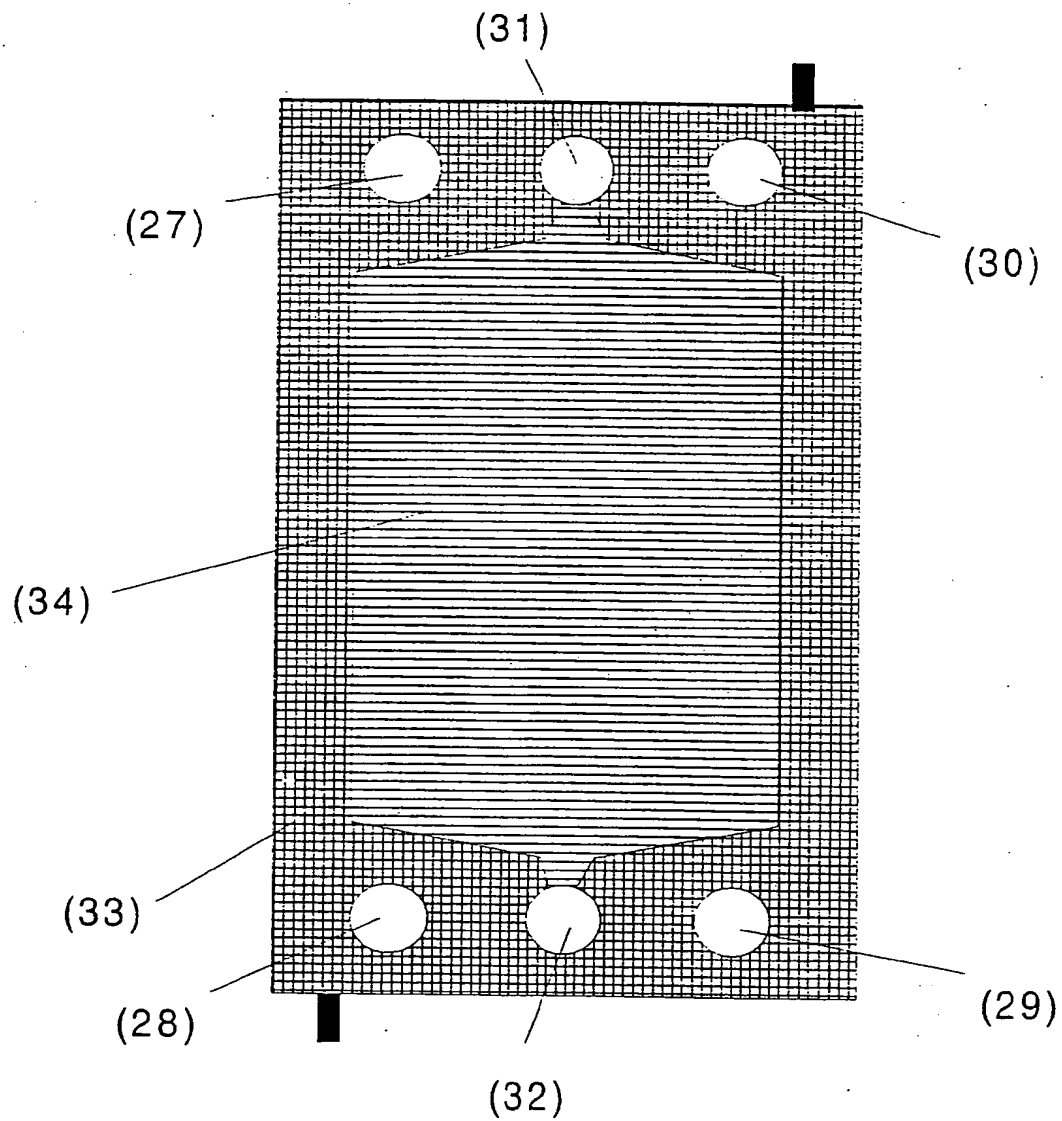
Figur 7b



Figur 8



Figur 9



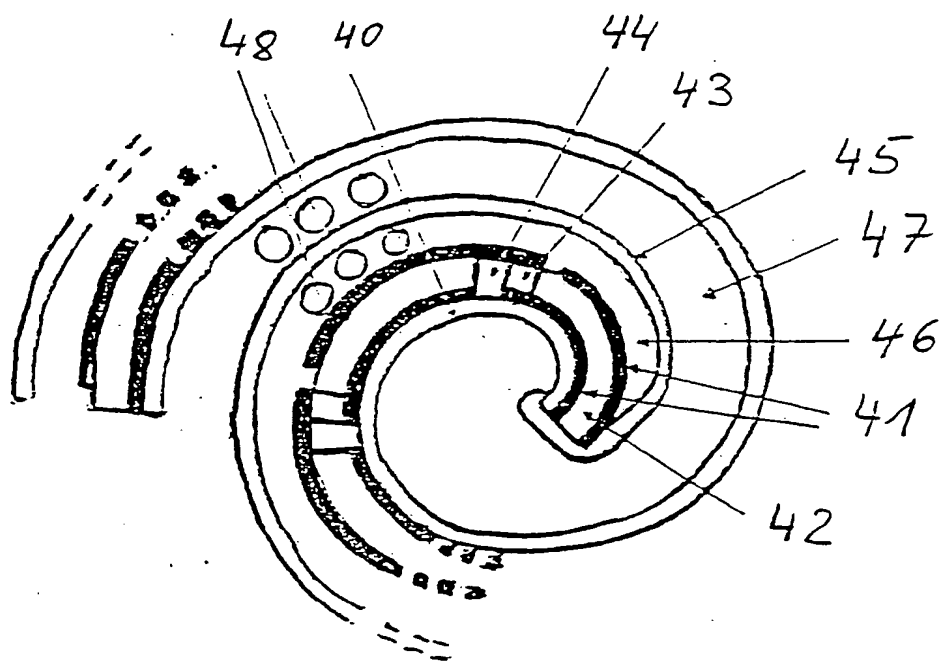
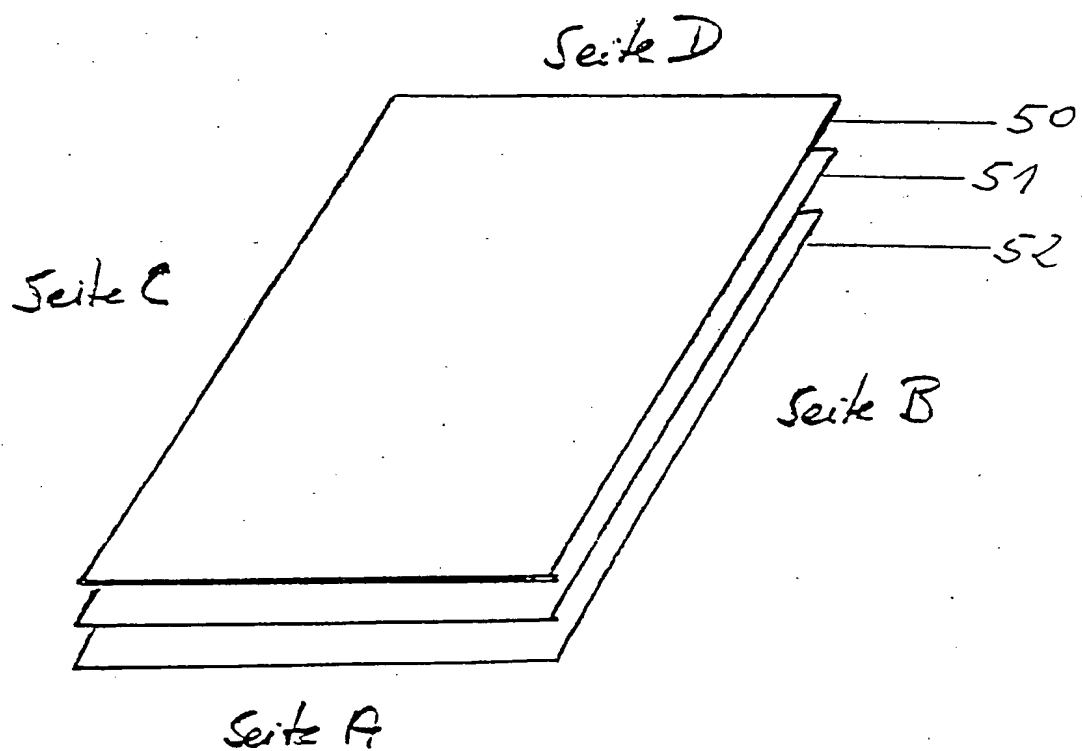


Figure 10



Figur 11

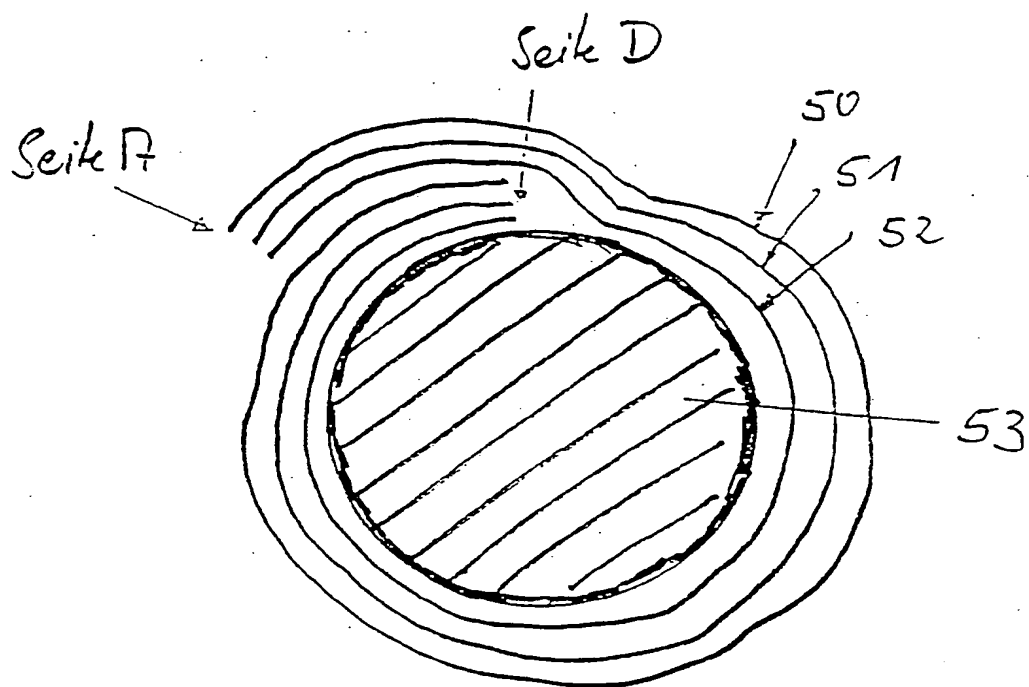


Figure 12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 96/01123

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6 : H01M 8/24, H01M 6/40, H01M 10/04, C25B 9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6 : H01M, C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, A1, 9405051 (DODGE, CLEVELAND, E.), 3 March 1994 (03.03.94), page 8, line 26 - line 38; page 11, line 18 - page 12, line 30; page 14, line 11 - line 38, figure 4	1,5,9,21,25
Y		2-4
Y	DE, A1, 4329819 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.), 2 February 1995 (02.02.95), page 8, line 6 - line 11; page 8, line 49 - page 9, line 10, claims 1,3	2-4
A	EP, A2, 0198483 (IVAC CORPORATION), 22 October 1986 (22.10.86), page 1, line 6 - line 29; page 5, line 11 - line 23, claims 4-6	1-5, 24
A	EP, A2, 0482783 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), 29 April 1992 (29.04.92), column 5, page 39 - page 56; column 9, page 33 - page 39, claims 7,8	1,21,24,25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 1996 (01.10.96)

Date of mailing of the international search report

24 October 1996 (24.10.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 96/01123

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Patent Abstracts of Japan, volume 10, no. 306, E-446 abstract of JP, A, 61-121265 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 9 June 1986 (09.06.86)	1,21
P,A	DE, C1, 19502391 (FRAUNHOFER -GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.), 23 May 1996 (23.05.96), abstract	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

05/09/96

International application No.

PCT/DE 96/01123

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A1-	9405051	03/03/94	US-A-	5336570	09/08/94
			US-A-	5458989	17/10/95
			US-A-	5509942	23/04/96
DE-A1-	4329819	02/02/95	EP-A-	0711461	15/05/96
			WO-A-	9504382	09/02/95
EP-A2-	0198483	22/10/86	CA-A-	1270295	12/06/90
			JP-A-	7169499	04/07/95
			JP-A-	62002466	08/01/87
			US-A-	4648955	10/03/87
EP-A2-	0482783	29/04/92	AU-B-	644905	23/12/93
			AU-A-	8581691	30/04/92
			CA-A-	2053614	25/04/92
			JP-A-	5182677	23/07/93
			US-A-	5190834	02/03/93
DE-C1-	19502391	23/05/96	WO-A-	9623323	01/08/96

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01123

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: H01M 8/24, H01M 6/40, H01M 10/04, C25B 9/00  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: H01M, C25B

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO, A1, 9405051 (DODGE, CLEVELAND, E.), 3 März 1994 (03.03.94), Seite 8, Zeile 26 - Zeile 38; Seite 11, Zeile 18 - Seite 12, Zeile 30; Seite 14, Zeile 11 - Zeile 38, Figur 4	1,5,9,21,25
Y	--	2-4
Y	DE, A1, 4329819 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.), 2 Februar 1995 (02.02.95), Seite 8, Zeile 6 - Zeile 11; Seite 8, Zeile 49 - Seite 9, Zeile 10, Ansprüche 1,3	2-4
	--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1 Oktober 1996

24. 10. 96

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL-2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ULLA GRANLUND

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01123

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0198483 (IVAC CORPORATION), 22 Oktober 1986 (22.10.86), Seite 1, Zeile 6 - Zeile 29; Seite 5, Zeile 11 - Zeile 23, Ansprüche 4-6 --	1-5,24
A	EP, A2, 0482783 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), 29 April 1992 (29.04.92), Spalte 5, Zeile 39 - Zeile 56; Spalte 9, Zeile 33 - Zeile 39, Ansprüche 7,8 --	1,21,24,25
A	Patent Abstracts of Japan, Band 10, Nr 306, E-446, abstract of JP,A,61-121265 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 9 Juni 1986 (09.06.86) --	1,21
P,A	DE, C1, 19502391 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.), 23 Mai 1996 (23.05.96), Zusammenfassung -----	1-3

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01123

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A1- 9405051	03/03/94	US-A- 5336570 US-A- 5458989 US-A- 5509942	09/08/94 17/10/95 23/04/96
DE-A1- 4329819	02/02/95	EP-A- 0711461 WO-A- 9504382	15/05/96 09/02/95
EP-A2- 0198483	22/10/86	CA-A- 1270295 JP-A- 7169499 JP-A- 62002466 US-A- 4648955	12/06/90 04/07/95 08/01/87 10/03/87
EP-A2- 0482783	29/04/92	AU-B- 644905 AU-A- 8581691 CA-A- 2053614 JP-A- 5182677 US-A- 5190834	23/12/93 30/04/92 25/04/92 23/07/93 02/03/93
DE-C1- 19502391	23/05/96	WO-A- 9623323	01/08/96